

**CERAMICS FOR APPARATUS FOR PRODUCING SEMICONDUCTOR DEVICE**

**Patent number:** JP8133840  
**Publication date:** 1996-05-28  
**Inventor:** TAJIMA KENICHI; KOSAKA SHOJI  
**Applicant:** KYOCERA CORP  
**Classification:**  
- international: C04B35/58; H01L21/205; H01L21/3065; H01L21/68  
- european:  
**Application number:** JP19940266524 19941031  
**Priority number(s):**

**Abstract of JP8133840**

**PURPOSE:** To enhance the reliability as ceramics for producing semiconductor devices by remarkably improving the toughness while maintaining a high flexural strength at ambient and high temperatures as compared with those of a conventional high-purity silicon nitride sintered compact and raising the purity.

**CONSTITUTION:** A high-purity silicon nitride sintered compact and SiO<sub>2</sub> powder are mixed at a prescribed ratio and the resultant mixture is then formed and baked to afford ceramics, comprising substantially of only a silicon oxynitride phase or substantially a silicon nitride (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) phase and a silicon oxynitride (Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O) phase, respectively containing ≤5ppm iron(Fe), aluminum(Al) and calcium(Ca) as impurities and having ≤100ppm total content of transition metals and ≥3wt.% total oxygen content. The resultant ceramics are used as ceramics for producing semiconductor devices such as focus lenses, susceptors or wafer boards.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-133840

(43) 公開日 平成8年(1996)5月28日

(51) Int.Cl. <sup>4</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 4 B 35/58	3 0 1			
H 0 1 L 21/205				
21/3065				
21/68	N			

H 0 1 L 21/ 302 B  
 審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 5 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平6-266524

(22) 出願日 平成6年(1994)10月31日

(71) 出願人 000006633

京セラ株式会社  
 京都府京都市山科区東野北井ノ上町5番地の22

(72) 発明者 田島 健一

鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究所内

(72) 発明者 高坂 祥二

鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究所内

(54) 【発明の名称】 半導体製造装置用セラミックス

(57) 【要約】

〔構成〕高純度の窒化ケイ素粉末およびSiO<sub>2</sub>粉末とを所定比率で混合し、これを成形焼成して、実質的に酸窒化ケイ素相のみ、あるいは実質的に窒化ケイ素(Si, N<sub>2</sub>)相と酸窒化ケイ素(Si, N<sub>2</sub>, O)相からなり、不純物としての鉄(Fe)、アルミニウム(Al)、カルシウム(Ca)がそれぞれ5ppm以下、遷移金属が総量で100ppm以下、且つ全酸素量が3重量%以上のセラミックスを得、これをフォーカスレンズ、サセプタ、ウエハーサポートなどの半導体製造装置用セラミックスとして用いる。

〔効果〕従来の高純度窒化ケイ素焼結体に比較して室温および高温において高い抗折強度を維持しながら靱性が飛躍的に優れるものである。しかも、高純度化されることにより半導体製造用のセラミックスとしてその信頼性を高めることができる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】実質的に窒化ケイ素相のみ、あるいは実質的に窒化ケイ素 ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) 相と酸窒化ケイ素 ( $\text{Si}_3\text{N}_2\text{O}$ ) 相からなるセラミックスであって、不純物としての鉄 ( $\text{Fe}$ )、アルミニウム ( $\text{Al}$ )、カルシウム ( $\text{Ca}$ ) がそれぞれ5 ppm以下、 $\text{Fe}$ 以外の遷移金属が総量で100 ppm以下、且つセラミックス中の全酸素量が3重量%以上であることを特徴とする半導体製造装置用セラミックス。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、CVD装置やエッチング装置等の半導体製造装置に使用できるセラミック材に関するものである。

## 【0002】

【従来技術】従来より窒化ケイ素系セラミックスは、軽量、高強度、高硬度、耐クリープ性、耐熱性、耐食性、耐熱衝撃性等の優れた性質を生かし、現在では自動車部品用、ガスタービン用、工作機械用、工具用等様々な分野で適用が検討され、一部では実用化されている。

【0003】その中で、半導体製造の関連用途については、耐熱性や高温強度に加えて純度に対する要求が非常に厳しいため、従来より $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ などの焼結助剤を添加した窒化ケイ素セラミックスではその助剤成分が不純物的挙動を示すために半導体用としては使用できないものであった。

【0004】そこで、最近では窒化ケイ素セラミックスの高純度化を図ることが進められており、例えば、特開平2-243568号では、高純度のケイ素粉末を窒化して得た窒化ケイ素粉末を助剤を添加することなく成形、焼成することにより半導体製造用に適した窒化ケイ素焼結体を作製することが記載されている。また、特開平4-77365号には希土類酸化物を添加するものの $\text{Na}$ や $\text{Ca}$ などの不純物のみを低減した半導体製造用窒化ケイ素セラミックスが開示されている。また、高純度窒化ケイ素焼結体として、特公平3-21502号では、助剤無添加の窒化ケイ素粉末を熱間静水圧焼成して緻密化したものが記載されている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする問題点】しかしながら、これら従来の窒化ケイ素焼結体は、高純度化すると強度や靱性が低く、強度や靱性を重視すると低純度となるなど、高純度に加え、高強度、高破壊靱性 ( $K_{Ic}$ ) のすべてを有するものではなかった。

【0006】そのため、これらの高純度窒化ケイ素セラミックスは、低熱膨張性、耐熱衝撃性、強度、破壊靱性に優れるも係わらず、金属不純物による汚染の影響の少ない箇所、あるいは温度の上がらない一部の半導体製造用部品にしか用いられておらず、窒化ケイ素の優れた特性を生かした半導体製造用セラミックスが強く望まれて

いるのが現状である。

## 【0007】

【問題点を解決するための手段】本発明者らは、上記の問題点に対して検討を重ね、半導体を汚染しない元素から構成されとともに、耐熱性および耐酸化性に優れた物質として、酸窒化ケイ素 ( $\text{Si}_3\text{N}_2\text{O}$ ) に着目し、この酸窒化ケイ素の単相組織、または窒化ケイ素相と酸窒化ケイ素相との混在した組織を形成することにより、窒化ケイ素のみからなる焼結体に比較して破壊靱性値を高めることができること、さらにこの系において $\text{Fe}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Ca}$ および遷移金属などの含有量を低減することにより、半導体製造用セラミックスとして使用できることを知見し本発明に至った。

【0008】即ち、本発明の半導体製造用セラミックスは、実質的に酸窒化ケイ素相のみ、あるいは実質的に窒化ケイ素 ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) 相と酸窒化ケイ素 ( $\text{Si}_3\text{N}_2\text{O}$ ) 相からなるセラミックスであって、不純物としての鉄 ( $\text{Fe}$ )、アルミニウム ( $\text{Al}$ )、カルシウム ( $\text{Ca}$ ) がそれぞれ5 ppm以下、 $\text{Fe}$ 以外の遷移金属が総量で100 ppm以下、且つセラミックス中の全酸素量が3重量%以上であることを特徴とするものである。

【0009】以下、本発明を詳述する。本発明における半導体製造用セラミックスは、組織として、酸窒化ケイ素相の単独相、あるいは窒化ケイ素結晶相と、酸窒化ケイ素相の実質的に2相構造から構成されるものである。酸窒化ケイ素相は、 $\text{Si}_3\text{N}_2\text{O}$ で表され、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ と $\text{SiO}_2$ の1:1の化合物である。窒化ケイ素結晶相は、 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ および/または $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ からなる。窒化ケイ素相と酸窒化ケイ素相の量は取り分け特定するものではないが、体積比率で $\text{Si}_3\text{N}_4:\text{Si}_3\text{N}_2\text{O}=0:10\sim9:1$ 、特に7:3~8:2の比率からなる。また、窒化ケイ素相はそれ自体アスペクト比が1~8程度で平均粒径 (短径) が0.5~10  $\mu\text{m}$ からなる。一方、酸窒化ケイ素相は、平均粒径が0.5~10  $\mu\text{m}$ の相として存在する。

【0010】また、本発明のセラミックスは、不純物として、鉄 ( $\text{Fe}$ )、アルミニウム ( $\text{Al}$ )、カルシウム ( $\text{Ca}$ ) がそれぞれ5 ppm以下、 $\text{Ti}$ 、 $\text{Cr}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Zn}$ などの遷移金属が総量で100 ppm以下であることが半導体製造用として使用する上で重要である。つまり、これらの金属量が上記割合より多いと半導体製造時において系外に放出された際、半導体中に混入し半導体特性に影響を与えるためである。特に、鉄 ( $\text{Fe}$ )、カルシウム ( $\text{Ca}$ ) がそれぞれ2 ppm以下、 $\text{Fe}$ 以外の遷移金属が総量で50 ppm以下であることが望ましい。

【0011】さらに、本発明のセラミックスによれば、酸窒化ケイ素相が存在することに起因してセラミックス中の総酸素量が3重量%以上である。この酸素量を規定したのは、酸素量が3重量%より少ない場合、酸窒化ケ

イ素相がわずかに形成されることもあるが、酸化ケイ素相の絶対量が少くないために靱性の向上が見られず、焼結性が極めて悪くなり緻密な焼結体が得られないためである。酸素量の上限は酸化ケイ素相が存在するに十分であれば特に限定されない。

【0012】上記のようなセラミックスを製造するには、出発原料として酸化ケイ素粉末および $\text{SiO}_2$ 粉末を用いる。これら出発原料は、これらの総量としてFe、Al、Caの不純物金属がそれぞれ5ppm以下、遷移金属量が100ppm以下であることが必要である。

【0013】また、酸化ケイ素粉末としては、平均粒径は $0.1 \sim 3 \mu\text{m}$  (BET比表面積 $5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上)が適当であり、 $\alpha$ 型/ $\beta$ 型のいずれでもよい。また、酸化ケイ素粉末中には通常 $0.5 \sim 3$ 重量%程度の不純物酸素を含むが、この不純物酸素は酸化ケイ素の生成に寄与することから、この量は格別限定されない。また、酸化ケイ素粉末は、イミド分解法、気相合成法などにより合成されたものが特に望ましい。

【0014】一方、 $\text{SiO}_2$ 粉末は、BET比表面積が $5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上の粉末で、気相法や熔融シリカガラスにより合成されたものが特に望ましい。

【0015】次に、上記酸化ケイ素粉末および $\text{SiO}_2$ 粉末を全酸素量が3重量%以上となるように秤量混合する。望ましくは、酸化ケイ素： $\text{SiO}_2 = 7:3 \sim 9:1$ がよい。これらの混合に際しては、粉碎メディアからの不純物の混入を避けるため、樹脂製ボット、ボールなどを使用するのがよい。

【0016】その後、この混合物を所望の成形手段、例えば、金型プレス、冷間静水圧プレス、押出し成形等により任意の形状に成形後、焼成する。酸化ケイ素の焼成方法としては、普通焼成、ホットプレス、ガス加圧焼成、熱間静水圧焼成などが知られているが、本発明では酸化ケイ素以外の成分として $\text{SiO}_2$ を含む以外、酸化ケイ素の焼結にこれまで有用なY、O、などの焼結助剤などを含まないため、焼結性が幾分低下する。そのため、焼成法としては熱間静水圧焼成法を採用することが望ましい。具体的には、上記のようにして得られた成形体の全面に高純度のバイコールガラスなどのガラス粉末を塗布し、これを $500 \sim 2000$ 気圧の高圧ガス中で $1900 \sim 2100^\circ\text{C}$ で焼成するか、あるいは上記成形体をガラス浴中に保持して上記と同様な条件で焼成することにより、緻密化することができる。

【0017】この焼結過程において、酸化ケイ素と $\text{SiO}_2$ が反応し $\text{Si}_3\text{N}_4$ が生成されることになる。この結晶化に際しては焼結温度からの冷却速度を $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 以下で徐冷することが望ましい。焼成終了後は、焼結体表面のガラスを研磨などにより除去すればよい。

【0018】

【作用】本発明によれば、酸化ケイ素相の単一相、あるいは酸化ケイ素相と酸化ケイ素相の実質的に2相からなる本発明のセラミックスは、酸化ケイ素単相からなる焼結体に比較して破壊靱性に優れる。しかも、Al、Ca、Feや遷移金属を半導体製造用として影響のないレベルであることから、従来の高純度酸化ケイ素セラミックスに比較して半導体製造用セラミックスとしてその信頼性を高めることができる。

10 【0019】

【実施例】酸化ケイ素粉末として(a)不純物酸素を0.9重量%含み、Fe、Al、Caがそれぞれ3ppm以下、遷移金属量が総量で50ppm以下、平均粒子径が $0.7 \mu\text{m}$ 、BET比表面積が $11 \text{ m}^2/\text{g}$ のイミド分解法にて合成された高純度酸化ケイ素粉末、(b)直接酸化法により製造され、Fe、Al、Caそれぞれ $100 \sim 300 \text{ ppm}$ 、平均粒子径 $0.9 \mu\text{m}$ 、比表面積 $7 \text{ m}^2/\text{g}$ 、不純物酸素1.0重量%の汎用酸化ケイ素原料粉末の2種を、さらに $\text{SiO}_2$ 粉末として気相合成された純度99.99%、平均粒子径 $0.2 \mu\text{m}$ 、BET比表面積 $7 \text{ m}^2/\text{g}$ の $\text{SiO}_2$ 粉末を準備した。

【0020】これらを表1に示す割合で秤量しこれをポリエチレン製ボットにて96時間乾式混合を行い、混合粉末を得た。得られた粉末を $3 \text{ ton}/\text{cm}^2$ の成形圧で冷間静水圧成形(CIP)し、直径60mm・厚さ10mmの成形体を得た。得られた成形体をバイコールガラスによるガラス浴を用いて $1950^\circ\text{C}$ 、3時間、アルゴンガス196MPaの条件でガラスカプセルHIP法により焼結させた。そして、焼成後、 $1200^\circ\text{C}$ までを $5^\circ\text{C}/\text{min}$ の速度で徐冷した。

【0021】得られた焼結体は表面から1mmを研削にて除去した後、 $3 \times 4 \times 40 \text{ mm}$ の試験片形状に加工し、アルキメデス法による密度測定、X線回折による結晶相同定、JISR1601に準じた室温、 $1300^\circ\text{C}$ での4点曲げ試験、JISR1606に準じたSEPB法による $K_{Ic}$ の測定を行なった。

【0022】また、不純物量は蛍光X線による定性分析にて検出(5ppm以上)された遷移金属とAl、Ca、FeをICP発光分光分析にて定量し、酸素量は酸素窒素同時分析装置(LECO)にて定量した。また、半導体ウェハへの影響を調べるために、純度99.99%の単結晶Siウェハー上に上記試験片をのせ $1000^\circ\text{C}$ 、真空( $10^{-1} \text{ Torr}$ 以下)中、1時間の熱処理を行い、Siウェハの接触面を二次イオン質量分析(SIMS)により分析しSi以外の金属を調べ検出の有無を調べた。結果は表1および表2に示した。

【0023】

【表1】

試料 No.	原料組成 (重量%)		焼結体特性						
	窒化ケイ素原料		SiO <sub>2</sub>	比重 g/cm <sup>3</sup>	酸素量 wt%	結晶相 注1)	抗折強度 (MPa)		靱性 MPa ・ m <sup>1/2</sup>
	(a)	(b)					室温	1300℃	
* 1	100	0	0	3.18	0.9	a, b	650	660	2.5
* 2	98	0	2	3.18	1.9	a, b, sno	680	650	3.0
3	95	0	5	3.17	3.5	a, b, sno	700	680	4.1
4	90	5	5	3.17	3.6	a, b, sno	620	600	4.0
5	90	0	10	3.15	6.2	b, sno	650	640	4.5
* 6	80	10	10	3.15	6.3	b, sno	680	550	4.4
* 7	50	40	10	3.15	6.3	b, sno	600	400	4.4
8	70	0	30	3.07	16.7	sno	600	580	4.9
* 9	0	100	0	3.18	1.0	a, b	570	220	2.7

\*印は本発明の範囲外の試料を示す。

注1) aは $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、bは $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、snoはSi<sub>3</sub>N<sub>2</sub>Oをそれぞれ示す。

[0024]

\*20\* [表2]

試料 No.	不純物量 (ppm)								Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> 中 での検出
	Fe	Al	Ca	Ti	Cr	Mn	Cu	Zn	
* 1	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	未検出
* 2	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	未検出
3	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	未検出
4	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	未検出
5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	未検出
* 6	15	20	20	10	10	10	10	<5	検出
* 7	50	70	80	15	20	20	25	10	検出
8	<5	<5	<5	10	10	<5	<5	<5	未検出
* 9	110	190	210	35	50	50	50	30	反応相生成

\*印は本発明の範囲外の試料を示す。

[0025] 表1および表2の結果から明らかなように、従来の高純度窒化ケイ素焼結体である試料No.1、9では靱性が2.5~2.7MPa・m<sup>1/2</sup>程度であるが、組織を酸窒化ケイ素単一相とする試料No.8および窒化ケイ素相と酸窒化ケイ素相からなる試料No.3、4、5、8はいずれも強度は試料No.1と同様に室温で600MPa以上、1300℃で550MPa以上を有するとともに、靱性は4.0MPa・m<sup>1/2</sup>以上を有するものであった。

[0026] なお、試料No.2は、窒化ケイ素相と酸窒化ケイ素相からなるものの、酸素量が少なく酸窒化ケイ

素相の絶対量が少ないために靱性の向上効果が顕著でなかった。また試料No.6、7および9は不純物量が多いものであり、実験の結果、半導体ウエハへの不純物の悪影響が避けられないものであった。

[0027]

【発明の効果】以上詳述したように、本発明の半導体製造用セラミックスは、従来の高純度窒化ケイ素焼結体に比較して室温および高温において高い抗折強度を維持しながら靱性が飛躍的に優れるものである。しかも、高純度化されることによりフォーカスリング、サセプタ、ウエハーボート、アーム、検査台などの半導体製造用のセ

(5)

特開平8-133840

8

7

ラミックスとしてその信頼性を高めることができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>9</sup>

H01L 21/68

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

T

A